Ueber die

o-Chlorphosphine

und

o-Oxychlorphosphine

der

Monomethylester zweiwertiger Phenole.

Inaugural Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität

zu Rostock

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Paul Meissner

aus Dresden.

Groitzsch.

Buchdruckerei G. Reichardt.

1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Seinen teuern Eltern

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0154

Einleitung.

Zuerst wurden organische Phosphorverbindungen der aromatischen Reihe von A. Michaelis[1] im Jahre 1873 dargestellt. Bis dahin waren solche Verbindungen nur in der aliphatischen Reihe dargestellt worden und zwar besonders von Thenard und A. W. Hofmann.

A. Michaelis und seine Schüler benutzten zur Darstellung der organischen Phosphorverbindungen vorzugsweise drei Methoden, von denen die Friedel-Craft-sche Reaction besondere Beachtung verdient und wohl auch meistens angewendet worden ist.

Diese Methode gründet sich darauf, dass der betreffende Kohlenwasserstoff mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Chloraluminium längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt wurde. Auf diese Art wurden im Laufe der Jahre ganze Reihen organischer Chlorphosphine, wie diese Verbindungen genannt wurden, dargestellt.

Michaelis und Paneck[2]) erhielten die Tolylchlorphosphine und deren Devivate, von denen ich nur folgende hervorheben will:

Ortho-Tolylphosphorchlorür $C_6H_4 \begin{cases} CH_3\ (1) \\ PCl_2\ (2) \end{cases}$

Para-Tolylphosphorchlorür $C_6H_4 \begin{cases} CH_3\ (1) \\ PCl_2\ (4) \end{cases}$

Para-Tolylphosphoroxychlorid $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ POCl_2 \end{cases}$

[1]) Annalen 181, 265. [2]) Annalen 212, pg. 203.

Ferner wurden von Michaelis und Weller [1]) ähnliche Verbindungen des Xylols dargestellt, unter ihnen z. B. die folgenden Verbindungen:

p-Xylylphosphorchlorür $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\PCl_2\end{cases}$

p Xylylphosphoroxychlorid $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\POCl_2\end{cases}$

Ausser diesen wurden noch von Rothe [2]) und von Hecker [3]) die Chlorphosphine des Pseudocumols und des Mesitylens dargestellt.

Im Jahre 1882 wurde von Noack [4]) die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenole untersucht, wobei die Mitwirkung von Chloraluminium nicht nötig ist. Er fand dabei, dass beide in der Kälte, d. h. wohl bei Zimmertemperatur, nur wenig auf einander einwirken, dass aber bei Erwärmung eine beträchtliche Menge Chlorwasserstoffgas entwickelt wurde. Als Ergebnisse dieser Einwirkung fand er Monophenylphosphorigsäurechlorid, sowie Diphenylphosphorigsäurechlorid, nebst der tertiären Verbindung Triphenylphosphorigsäureester. Noack nahm folgende Bildungsweisen an:

$$C_6H_5OH + PCl_3 = C_6H_5O.PCl_2 + HCl$$

für das Monophenylphosphorigsäurechlorid und für das zweifach phenylirte Chlorid und den neutralen Ester nahm er folgende Umsetzung an:

$$5\,C_6H_5OPCl_2 = PCl(OC_6H_5)_2 + P(OC_6H_5)_3 + 3\,PCl_3$$

Noack schliesst also, dass das Diphenylphosphorigsäurechlorid nebst dem neutralen Ester aus dem Monophenylphosphorigsäurechlorid durch Spaltung entstehen.

Die so erhaltenen Chlorphosphine bilden Flüssigkeiten

[1]) Berichte 21 pag. 1494.
[2]) Dissertation Rostock.
[3]) desgleichen.
[4]) Annalen 218 pg. 85.

von hohem spezifischen Gewichte und starkem Lichtbrechungsvermögen. Sie rauchen stark an der Luft. Mit Wasser zersetzen sie sich heftig unter Bildung der zugehörigen Säuren, die jedoch sehr unbeständig waren und bald wieder zerfielen in phosphorige Säure und Phenol, in welche Körper auch der neutrale Ester bei Behandlung mit Wasser zerfiel. Noack hatte insofern mit Schwierigkeiten zu kämpfen, als er die, jetzt allenthalben angewandten Methoden der Destillation und der Fraktionirung unter vermindertem Luftdrucke die besonders von Anschütz [1]) angewendet wurden, noch nicht kannte.

Bei Anwendung dieser Destillation unter vermindertem Luftdrucke ist es nicht schwer, diese relativ leicht zersetzlichen Körper rein zu erhalten und mehrere gleichzeitig entstandene Verbindungen von einander zu trennen.

Die von Noack dargestellten Chlorphosphine unterscheiden sich insofern von den von Michaelis dargestellten, als bei diesen Letzteren die — P Cl_2 bezw. = P Cl gruppe nicht direkt an ein Kohlenstoffatom des Benzolringes gebunden ist, sondern erst durch Vermittelung eines Sauerstoffatomes, im Gegensatze zu den echten Chlorphosphinen, bei denen die — P Cl_2 und = P Cl gruppe direkt an Kohlenstoffatome des Benzolringes gebunden sind.

Zum Unterschiede von den Letzteren nannte Michaelis die Ersteren o— Chlorphosphine und die Produkte der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf aromatische Verbindungen nannte er o—Oxychlorphosphine.

Durch die Verschiedenheit der Bindung der Chlorphosphingruppe an Phenylreste entstehen interessante Isomerieverhältnisse, wie aus den folgenden von Michaelis und von Noack dargestellten Verbindungen ersichtlich ist: [2])

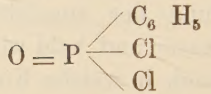
---

[1]) Annalen 239 pg. 309.

[2]) cf. Annalen 218 pg. 111.

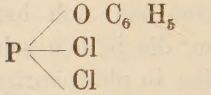
Es wurden dargestellt:

von Michaelis

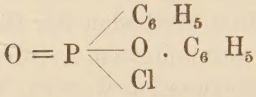


Phosphenyloxychlorid

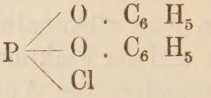
von Noack



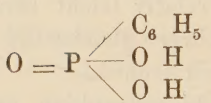
Monophenylphosphorigsäurechlorid



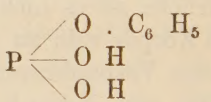
Chlorid der Phenolphosphenylsäure



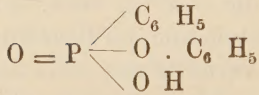
Diphenylphosphorigsäurechlorid



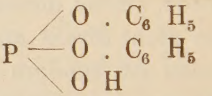
Phosphenylsäure



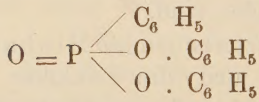
Monophenylphosphorigsäure



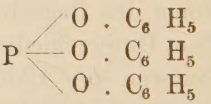
Phenolphosphenylsäure



Diphenylphosphorigsäure

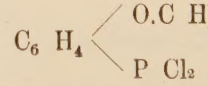


Phosphenyldiphenyläther



Triphenylphosphorigsäureester

Kunz stellte einige Chlorphosphine des Anisols und der Naphtole dar [1]). Von den Anisylverbindungen sind hervorzuheben:



Anisylchlorphosphin

---

[1]) Kunz: „Ueber einige Chlorphosphine des Anisols und der Naphtole.“ Dissertation. Rostock 1894.

C_6H_4 (O.C H_3, P O Cl_2) Anisylphosphinoxychlorid

C_6H_4 (O.C H_3, P O_2) Anisylphosphinoxyd

C_6H_4 (O.C H_3, P $(C_2H_5)_2$) Anisyldiäthylphosphin

C_6H_4 (O.C H_3, P(=O)(O H)(O H)) Anisylphosphinsäure

Von den Naphtolverbindungen sind erwähnenswert:
α (β) $C_{10}H_7$ O P Cl_2 α (β) Naphtol-o-chlorphosphin.

Dazu die entsprechenden Säuren:

α (β) $C_{10}H_7$ O P(O H)(O H)(=O) ferner:

α (β) $C_{10}H_7$ O P O Cl_2 Mono-α (β)-naphtol-o-oxychlorphosphin

α (β) $C_{10}H_7$ O P(=O)(O H)(O H) Mono-α (β)-naphtolphosphorsäure

β $C_{10}H_7$ O, β $C_{10}H_7$ O, P(=O)(O H) Di-β -naphtol-phosphorsäure

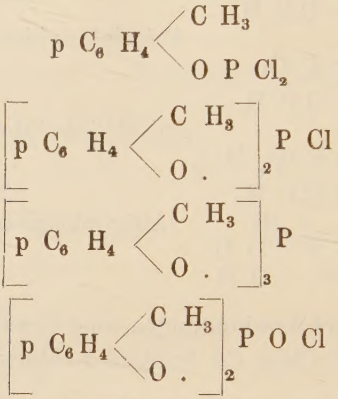
α (β) $C_{10}H_7$ O — P(=O)(O . C_2H_5)(O . C H_5) Mono-α (β)-naphtolphosphorsaurer Aethylester.

α $C_{10}H_7$ O, α $C_{10}H_7$ O, P(=O)(O.C_2H_5) Di-α-naphtolphosphorsaurer Aethylester

α (β) $C_{10}H_7$ O—P(=O)(N H . N H . C_6H_5)(N H . N H . C_6H_5)

Phosphorylmono-α (β)-naphtolphenylhydrazid.

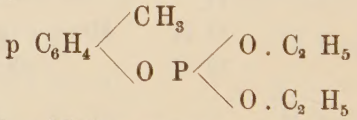
Hofmann [1]) stellte die o—Chlorphosphine und o—Oxychlorphosphine des Parakresols und zwar die folgenden dar:



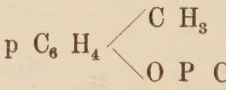
Von den o—Oxychlorphosphinen des Parakresols hatte Rapp[1]) bereits den primären und den tertiären Körper früher dargestellt.

Von diesen hier angeführten Körpern stellte Hofmann u. a. folgende interessante Derivate dar:

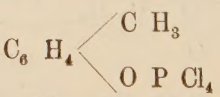
den Ester



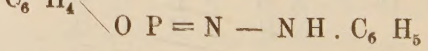
Durch Chloraddition gewann er aus



den Körper:

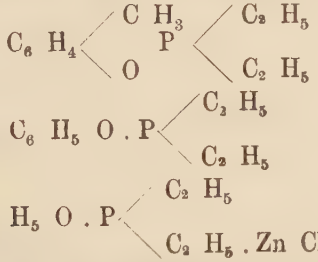


Ferner stellte er folgendes Phenylhydrazon dar:



[1]) Fr. Hofmann: Dissertation. Rostock 1895.
[2]) Annalen 224, pg. 157.

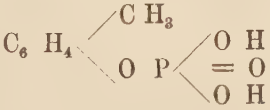
Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf die primären o-Chlorphosphine des Parakresols, des Phenols und des Aethylalkohols erhielt er folgende Körper:



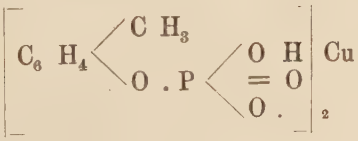
im letzten Falle war nur das Zinkdoppelsalz zu isolieren.

Eine phosphinige Säure war nicht existenzfähig.

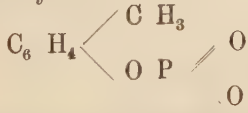
Von Derivaten der o—Oxychlorphosphine stellte er u. a. die folgenden dar:

Die Phosphinsäure 

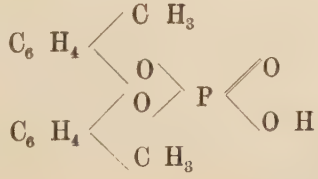
sodann das saure Kupfersalz:



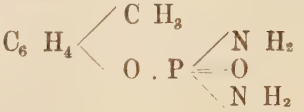
und das Säureanhydrid:



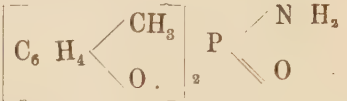
ferner die Methyl- und Aethylester der primären und sekundären o-Oxychlorphosphine,
die sekundäre Säure:



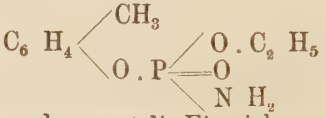
das Dihydrazid der primären Verbindung und das Monohydrazid der sekundären,
das Diamid der primären



und
das Monoamid der sekundären

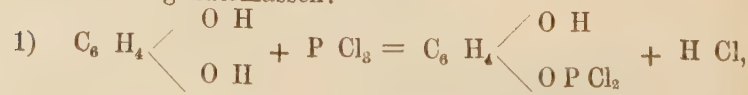


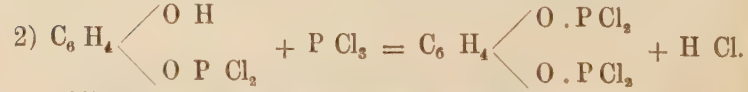
den Amidoester:



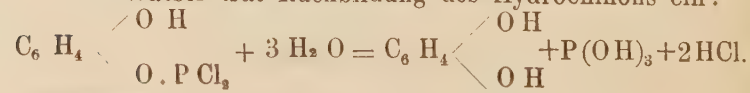
Von Scheid[1]) wurde zuerst die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein zweiatomiges Phenol und zwar auf das Hydrochinon studiert und von ihm veröffentlicht. Die Ergebnisse der Analyse des resultierenden Körpers führten zu einem Resultate, das zwischen den Formeln lag:

Scheid glaubte, dass die zweite Hydroxylgruppe des Hydrochinons erst angegriffen wird, wenn die erste vollständig in o—Chlorphosphin verwandelt ist, und zwar erst bei höherer Temperatur. Den Verlauf der Reaktion denkt er sich also folgendermassen:

1) 

2) 

Mit Wasser trat Rückbildung des Hydrochinons ein:



[1]) Annalen 218 pg. 207.

$$C_6H_4\begin{<}O.PCl_2\\O.PCl_2\end{>} + 6H_2O = C_6H_4\begin{<}OH\\OH\end{>} + 2P(OH)_3 + 4HCl.$$

Diese Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid auf die Phenole, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon wurde dann auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis eingehend studiert und behandelt von W. Knauer[1]).

Diese Arbeit lieferte folgende Resultate:

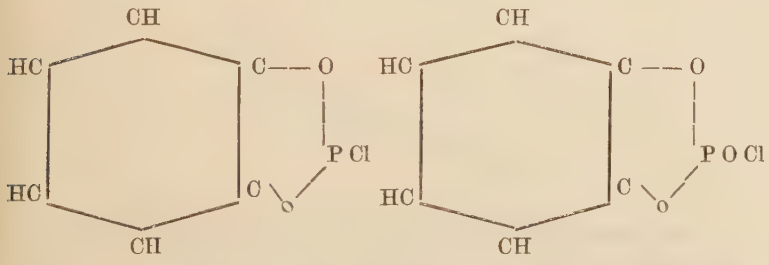
Resorcin und Hydrochinon bilden bei Einwirkung von Phosphortrichlorid bezw. Phosphoroxychlorid im Ueberschusse Verbindungen, die denfolgenden Formeln entsprechen:

$$m\,C_6H_4\begin{<}O.PCl_2\\O.PCl_2\end{>} \quad \text{und} \quad p\,C_6H_4\begin{<}O.PCl_2\\O.PCl_2\end{>}$$

d h. Resorcindi-o-chlorphosphin und Hydrochinondi-o-chlorphosphin,

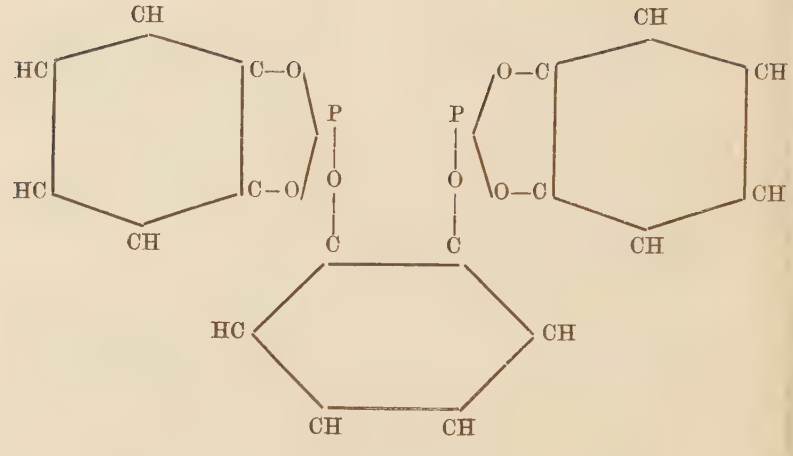
$$m\,C_6H_4\begin{<}O.POCl_2\\O.POCl_2\end{>} \quad \text{und} \quad p\,C_6H_4\begin{<}O.POCl_2\\O.POCl_2\end{>}$$

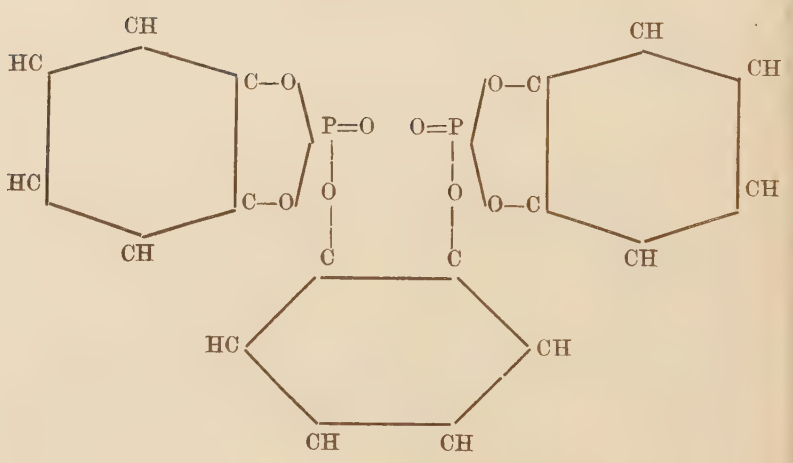
d. h. Resorcindi-o-oxychlorphosphin und Hydrochinondi-o-oxychlorphosphin, während das Brenzcatechin die ringförmigen Verbindungen



bildet, und die neutralen Verbindungen, die folgenden Zusammensetzungen entsprechen:

[1]) W. Knauer: „Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid auf zweiwertige Phenole". Dissertation Rostock 1894.





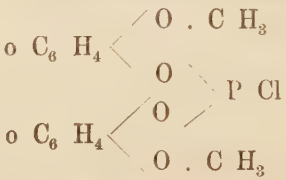
An diese Arbeit anschliessend, untersuchte ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis die Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid auf die Monomethylester der von W. Knauer behandelten zweiwertigen Phenole, auf das Guajakol (Brenzcatechinmonomethylester), auf den Resorcinmonomethylester und den Hydrochinonmonomethylester.

Die Resultate dieser Arbeit habe ich hier näher beschrieben, ebenso wie einige Abkömmlinge der dargestellten Verbindungen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis für gütige Unterstützung und das entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I. Die Guajakolverbindungen.

Darstellung von secundärem Guajakol-o-chlorphosphin.



W. Knauer liess bei seinen Studien über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Resorcin[1]) verschiedene Mengen von Phosphortrichlorid und Resorcin auf einander einwirken, so:

I. 5 gr Resorcin und 50 gr Phosphortrichlorid.
II. 10 gr „ „ 50 gr „
III. 20 gr „ „ 60 gr „

Er fand dabei, dass man im ersten Falle, in dem das Phosphortrichlorid in zehnfacher Menge wie das Resorcin anwesend war, die beste Ausbeute an Resorcin-o-dichlorphosphin erhält. Er fand fernerhin, dass die Reaktion am besten verläuft, wenn man die Mischung beider mit Rückflusskühlern versehen mehrere Stunden auf dem Sandbade erhitzt, anstatt im geschlossenen Rohre, wie er es erst versucht hatte.

In analoger Weise liess ich die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das Guajakol vor sich gehen, indem ich ebenfalls die zehnfache Menge von Phosphortrichlorid nahm und auf das Guajakol einwirken liess und zwar 250 gr Phosphortrichlorid und 25 gr Guajakol. Die Einwirkung beider auf einander war nur äusserst gering, jedoch bemerk-

[1]) W. Knauer Dissertation Rostock 1894, pg. 13.

bar; Knauer konnte eine solche bei Resorcin und Phosphortrichlorid nicht wahrnehmen. Jedoch schon bei geringer Erwärmung, die ich ebenfalls auf dem Sandbade vornahm, ging die Reaktion sehr lebhaft von statten, unter bedeutender Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Nach einigen Stunden liess die Salzsäureentwickelung nach, bis sie nach fünf bis sechs Stunden aufgehört hatte. An diesem Zeitpunkte wurde die Reaktion unterbrochen und als beendet angesehen.

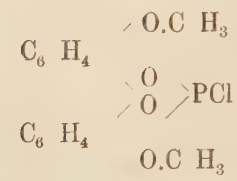
Der gelblich gefärbte Inhalt des Kolbens wurde nunmehr der fraktionierten Destillation unterworfen und zwar wurde zuerst das überschüssige Phosphortrichlorid durch Erwärmung bis auf 130°—150° C abgetrieben. Dies geschah bei gewöhnlichem Luftdrucke. Darauf unterwarf ich den dunkelbraunen im Kolben zurückgebliebenen Inhalt der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raume und zwar unter beständigem Zutritte von trockener Luft durch ein Capillarrohr, das bis auf den Boden des Destillierkolbens reichte, um ein Stossen der Flüssigkeit bei der Erhitzung zu vermeiden.

Im Anfange der Destillation ging noch etwas unverändertes Phosphortrichlorid über, sodann aber, nachdem die Vorlagen gewechselt worden waren, destillierte aus dem Kolben eine hellgelbe Flüssigkeit bei einer Temperatur von 235° C und unter einem Luftdrucke von 45 mm, die bei wiederholter Destillation fast farblos wurde, doch aber, sogar nach einer dritten Destillation noch einen Stich ins Gelbliche besass. Im Destillierkolben blieb eine schwer flüssige, pechartige, schwarze Masse zurück.

Ich konnte voraussetzen, dass die übergangene Flüssigkeit die Verbindung:

$$C_6 H_4 \begin{matrix} O.C H_3 \\ O.P Cl_2 \end{matrix}$$

oder auch die sekundäre Verbindung:



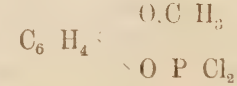
sei. Das Destillat wurde nun zur Feststellung der entstandenen Verbindung der Chloranalyse unterworfen. Zu diesem Behufe bereitete ich mir aus Natriumäthylat, das ich mir aus metallischem Natrium und Aethylalkohol darstellte, durch Eindampfen und Aufnahme des Rückstandes in Wasser eine chlorfreie Natronlauge. Mit dieser wurde der zu analysierende Körper zersetzt und etwas erwärmt, sodann mit Salpetersäure stark angesäuert, um ein Ausfallen von anderen Verbindungen als Chlorsilber, wie z. B. kohlensauren Silbers bei dem Versetzen mit salpetersaurem Silber zu vermeiden.

0,4322 gr auf diese Weise analysiert ergaben 0,1918 gr Chlorsilber, was einem Gehalte von 11,33 % Chlor entspricht.

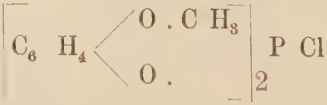
0,4865 gr ergaben 0,2237 gr Chlorsilber, entsprechend 11,37 % Chlor.

0,4185 gr lieferten 0,1924 gr Chlorsilber, entsprechend 11,37 % Chlor.

Nun aber berechnet sich aus der Formel für das primäre Guajakol-o-chlorphosphin



ein Gehalt von 31,52 % Chlor. Dagegen berechnet sich aus der Formel für das sekundäre Guajakol-o-chlorphosphin



ein Gehalt von 11,34 % Chlor.

Den von mir gefundenen Resultaten gemäss muss die, durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Guajakol entstandene Verbindung das sekundäre Guajakol-o-chlor-

phosphin sein, denn die aus den Analysen berechneten Prozente an Chlor waren:

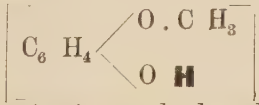
11,33 %
11,37 %
11,37 %

Die Eigenschaften des sekundären Guajakol-o-chlorphosphins.

Der dargestellte Körper bildet eine schwach gelbliche, kaum leichtflüssige, wie alle diese Chlorphosphine und Oxychlorphosphine sehr stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche das spezifische Gewicht 1,2393 bei 16 ° C besitzt, und welche bei einer Temperatur von 235 ° C und unter 45^{mm} Luftdruck, oder bei 181 ° C und 20 ^{mm} Luftdruck siedet. An der Luft bildet er Dämpfe, die den, allen organischen Phosphorverbindungen eigentümlichen Geruch besitzen. Sein Verhalten gegen Wasser ist ähnlich dem, des Knauer'schen Resorcin-o-chlorphosphins, d. h. tropfenweise in kaltes Wasser gebracht, fliesst es am Boden des Gefässes zusammen und überzieht sich hier mit einem weissen Schleier. Die Zersetzung durch das Wasser ging nicht so lebhaft von statten, wie bei dem Resorcin-o-dichlorphosphin, sondern trat erst bei einer geringen Erwärmung ein. Es blieb eine wässerige Lösung übrig, in der von einer Ausscheidung von Guajakol nichts zu bemerken war.

Bildung und Constitution des sekundären Guajakol-o-chlorphosphins.

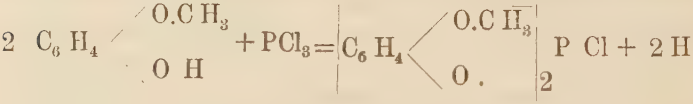
Der Verlauf der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Guajakol, d. h. insonderheit das Auftreten der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure begünstigt die Annahme, dass der Phosphinrest-PCl_2 anstelle des Wasserstoffatoms in dem Hydroxyl des Guajakols



in die Verbindung eintritt und das dritte, freiwerdende

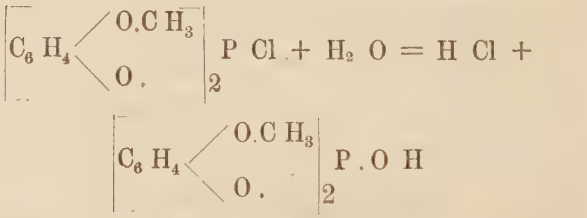
Chloratom des Phosphortrichlorids sich mit dem nascierenden Wasserstoffatome der Hydroxylgruppe im Guajakol verbindet, und dadurch die Chorwasserstoffentwickelung entsteht. Im vorliegendem Falle würden sich mit Berücksichtigung der Chloranalyse, die Hydroxylwasserstoffatome zweier Guajakolmoleküle mit zwei Chloratomen eines Phosphortrichloridmoleküles verbinden.

Nach allen diesen Thatsachen lässt sich der Verlauf der Reaktion durch folgende Formel zum Ausdrucke bringen:



Versuche zur Darstellung einer o-phosphinigen Säure des Guajakols.

Es war die Möglichkeit vorhanden, dass sich aus dem Guajakol-o-chlorphosphin durch Austausch des Chloratomes gegen eine Hydroxylgruppe die o-phosphinige Säure des Guajakols bilden würde nach folgender Umsetzungsformel:



analog der von Dr. Kunz dargestellten α naphtol-o-phosphinigen Säure $\alpha\ C_{10}\ H_7\ O\ .\ P\ O_2\ H_2$ aus dem α Naphtol-o-chlorphospin[1]).

Um dieses zu prüfen, dampfte ich einen Teil der wässerigen Lösung des sekundären Guajakol-o-chlorphosphins auf dem Wasserbade ein, sodann liess ich den schwer flüssigen Rückstand einige Tage im evakuierten Exsikkator stehen, bis eine dunkle ölige Flüssigkeit zurückblieb.

---

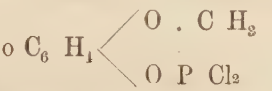
[1]) Kunz. Berichte 27. Jahrg., Bd. 2 pg. 2561.

Einen anderen Teil des Guajakol-o-chlorphosphins liess ich mehrere Tage neben Wasser in einem geschlossenen Gefässe stehen.

Beide Male konnte ich nicht die gewünschte Säure erhalten, es fand sich stets Guajakol vor.

Selbst bei direktem Zusammenbringen von Schnee mit Guajakol-o-chlorphosphin konnte ich die o-phosphinige Säure nicht erhalten, obgleich es hierbei schien, als ob sich vorübergehend ein krystallinisches Pulver aus dem Gemische ausschied. Es war jedoch nicht möglich, dieses Produkt zu isolieren, um es der Analyse unterwerfen zu können.

Primäres Guajakol-o-chlorphosphin.



Das primäre Guajakol-o-chlorphosphin bildet sich erst bei längerer Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Guajakol. Ich liess 120 gr Phosphortrichlorid auf 10 gr Guajakol zwei Tage lang einwirken und unterwarf das Reaktionsprodukt der Destillation.

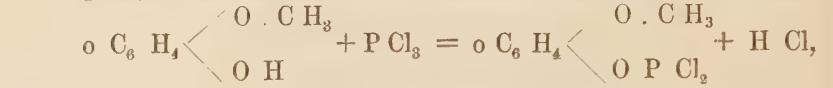
Nachdem das überschüssige Phosphortrichlorid bei gewöhnlichem Luftdrucke durch Erwärmen der Substanz bis auf 120° C (Siedepunkt des $P Cl_3$ = 78°) vertrieben war, wurde der übrige Kolbeninhalt im luftverdünnten Raume und zwar bei 50 mm Luftdruck destilliert. Unter diesem Drucke ging bei 153° C eine wasserhelle Flüssigkeit über, die zu ihrer Reinigung nochmals der Destillation unterworfen wurde.

Die vorgenommene Analyse ergab folgende Resultate: 0,2546 gr Substanz ergaben, auf gleiche Weise behandelt, wie oben beim sekundären Guajakol-o-chlorphosphin beschrieben, 0,3262 gr Chlorsilber, was einem Gehalte von 31,91 % Chlor entspricht. — Berechnet wurden aus der Formel $C_6 H_4 (O . CH_3) (O . P Cl_2)$ 31,55 % Chlor.

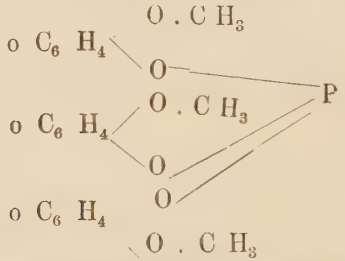
Berechnet 31,55 % Chlor
Gefunden 31,91 % „

Das primäre Guajakol-o-chlorphosphin bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,3598. Sie ist stark lichtbrechend und raucht an der Luft. Ihr Geruch ist ähnlich dem, des sekundären Guajakol-o-chlorphosphins. Sie lässt sich unter einem Drucke von 50 mm bei einer Temperatur von 153° C leicht und unzersetzt destillieren. Ihr Verhalten gegen Wasser ist dasselbe, wie das des sekundären Guajakol-o-chlorphosphins d. h. es tritt bei geringer Erwärmung Zersetzung des Körpers ein.

Die Entstehungsformel des primären Guajakol-o-chlorphosphins lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Tertiäres Guajakol-o-phosphin.



Der bei der Darstellung des sekundären Guajakol-o-chlorphosphins im Destillierkolben zurückgebliebene schwarze und teerartige Inhalt wurde nun auch unter vermindertem Luftdrucke der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei einer Temperatur von 226—227° C und unter einem Drucke von 20 mm ging ein, ebenso, wie das sekundäre Guajakol-o-chlorphosphin geblich gefärbtes Destillationsprodukt in die Vorlage über, das durch wiederholte Destillationen gereinigt wurde. Im Destillierkolben blieb eine schwarze, kohlige und blasige Masse, entsprechend der Knauerschen porösen Kohle zurück, aus der ein Körper durch Destillation unter vermindertem Luftdrucke nicht mehr abzutrennen war.[1])

[1]) Knauer: Dissertation Rostock pag. 14.

In dem, auf diese Weise gewonnenen Körper konnte keine Spur von Chlor nachgewiesen werden. Es musste demnach als tertiäres Guajakol-o-phosphin angesehen werden, welche Vermutung durch Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen bestätigt wurde.

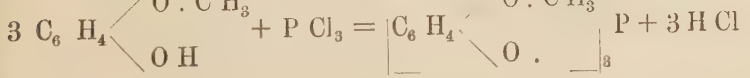
Eigenschaften des tertiären Guajakol-o-phosphins.

Das tertiäre Guajahol-o-phosphin bildet eine gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit, die bei Erwärmung leichter flüssig wird und unter dem Drucke von 20 mm bei einer Temperatur von 226—227° C siedet. Sie ist wie die sekundäre Verbindung stark lichtbrechend.

Von Wasser wird das Guajakol-o-phosphin zersetzt unter Rückbildung von Guajakol. Diese Zersetzung scheint in folgender Weise zu erfolgen:

Der Verlauf der Reaktion bei der Bildung dieses Körpers ruht auf denselben Prinzipien, wie die Bildung der oben beschriebenen Körper, des sekundären und des primären Guajakol-o-chlorphosphins, d. h. unter Entstehung von Chlorwasserstoff durch Lostrennung des Hydroxylwasserstoffatomes im Guajakol und Verbindung desselben mit Chlor aus dem Phosphortrichlorid kommt es im vorliegenden Falle zu einer Verbindung dreier Guajakolreste

mit einem Phosphoratome. Ausdrücken lässt sich der Hergang der Reaktion durch folgende Gleichung:



Darstellung von primärem Guajakol-o-oxychlorphosphin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Guajakol.

$$o\,C_6\,H_4 \begin{cases} O\,.\,C\,H_3 \\ O\,.\,P\,O\,Cl_2 \end{cases}$$

Zur Darstellung von primärem Guajakol-o-oxychlorphosphin aus Phosphoroxychlorid und Guajakol wurden vom ersteren 160 Gramm und vom letzteren 40 gr ebenso wie bei der Darstellung von Guajakol-o-chlorphosphin auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Bereits in der Kälte trat eine, wenn auch schwach bemerkbare Reaktion ein.[1]) Jedoch schon bei geringer Erwärmung nahm die Einwirkung beider Körper auf einander unter Entwickelung von beträchtlichen Mengen von Chlorwasserstoffsäure einen fast stürmischen Verlauf an. Nach wenigen Stunden liess die Salzsäureentwickelung nach, bis sie nach 10 Stunden ganz aufgehört hatte. An diesem Zeitpunkte wurde die Reaktion als beendet angesehen und die Erhitzung unterbrochen. Der Kolbeninhalt bestand aus einer schwarzen, leichtflüssigen Masse, die ausser dem neugebildeten Körper noch überschüssiges Phosphoroxychlorid enthielt. Um sie von Letzterem zu befreien, wurde der Inhalt unter gewöhnlichem Luftdrucke einer Erhitzung bis 150° C unterworfen und längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten wobei das Phosphoroxychlorid (S.-P. 110°) fast vollständig abgetrieben wurde. Um nun den neuen Körper, der voraussichtlich das primäre Guajakol-o-oxychlorphosphin war, von den anderen, eventuell noch vorhandenen Unreinigkeiten zu befreien, unterwarf ich den im Kolben zurückgebliebenen braunschwarzen Inhalt der fraktionierten Destillation unter vermindertem Luftdrucke und wie bei der Darstellung der beiden Guajakol-o-chlorphosphine und des Guajakol-o-phosphins unter Anwendung einer Capillare, durch die ein ununterbrochener trockener Luftstrom auf den Boden des Destillierkolbens eintrat.

[1]) Vergl. dagegen Knauer, Dissertation Rostock 1894 pag. 18.

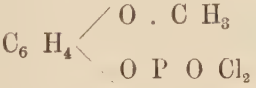
Auch hier ging im Anfange der Destillation noch etwas unverändertes Phosphoroxychlorid über. Alsdann stieg das Thermometer rasch und nachdem die Vorlage gewechselt worden war, destillierte unter einem Drucke von 35 mm und bei einer Temperatur von 156° das vermutete primäre Guajakol-o-oxychlorphosphin über. Während der Destillation wurde der Inhalt des Destillierkolbens immer schwärzer und gegen Ende derselben dickflüssig und kohleartig, wobei grossvolumige Blasen aufstiegen und weisse Dämpfe entwickelt wurden. An diesem Zeitpunkte muss man die Destillation unterbrechen, da sich sonst der Kolbeninhalt unter Explosionserscheinungen entzündet.[1]) Der gewonnene Körper wurde nochmals destilliert und zwar bei einer Temperatur von 126° C und unter einem Drucke von 20 mm und ging als farblose Flüssigkeit in die Vorlage über.

Von diesem Körper wurden Chlorbestimmungen ausgeführt.

0,4335 gr Substanz ergaben wie oben mit chlorfreier Natronlauge behandelt, mit Salpetersäure stark angesäuert 0,5080 gr Chlorsilber, was einem Gehalte an Chlor von 28,97 % entspricht.

Ferner ergaben 0,3607 Gramm Substanz 0,4274 Gramm Chlorsilber, was einem Gehalte an Chlor von 29,30 % entspricht.

Berechnet wurden aus der Formel



29,42 % Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Chlor:	29,42 %	28,97; 29,30 %.

Eigenschaften des primären Guajakol-o-oxychlorphosphins.

Das primäre Guajakol-o-oxychlorphosphin ist eine schwer flüssige, ölige, durchsichtige und farblose Flüssigkeit vom

[1]) S. Knauer, Dissertation pag 19.

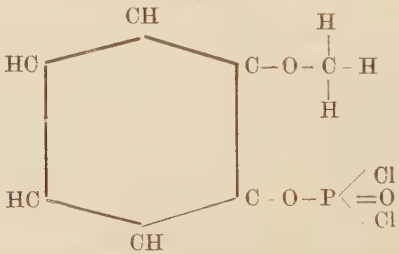
spec. Gew. 1,3816 bei 16° C. Sie siedet bei einem Drucke von 35 mm bei einer Temperatur von 156° C oder unter einem Drucke von 20 mm bei einer Temperatur von 126° C. Ebenso wie das Guajakol-o-chlorphosphin ist es stark lichtbrechend. Es raucht an feuchter Luft und besitzt den, den meisten organischen Phosphorverbindungen charakteristischen Geruch. Von Wasser wird diese Verbindung unter Rückbildung von Guajakol zersetzt und zwar auf folgende Weise:

$$C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O.POCl_2\end{cases}+3H_2O=C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\OH\end{cases}+2HCl+PO_3H_3.$$

Die Bildungsformel des primären Guajakol-o-oxychlorphosphins ist folgende:

$$C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\OH\end{cases}+POCl_3=C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O.POCl_2\end{cases}+HCl.$$

Seine Konstitutionsformel lässt sich auf folgende Weise graphisch zum Ausdruck bringen:



Die verschiedensten Methoden einen Körper von der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O.PO(OH)_2\end{cases}$$

welcher der Zusammensetzung der, dem primären Guajakol-o-oxychlorphosphin zugehörigen Säure entspräche, durch Einwirkung von Wasser auf das primäre Guajakol-o-oxychlorphosphin

$$C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O.POCl_2\end{cases}$$

nach folgendem Vorgange:

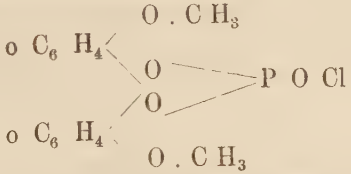
$$C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O\,.\,PO\,Cl_2\end{cases}+2\,H_2O=C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O\,.\,PO\,(OH)_2\end{cases}+2\,HCl$$

darzustellen, misslangen.

Bei der direkten Einwirkung von Schnee konnte allerdings und zwar nur für äusserst kurze Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag beobachtet werden, der aber selbst bei einer Temperatur unterhalb des Nullpunktes wieder rasch verschwand, sodass an eine Isolierung desselben nicht zu denken war. Möglicherweise war dieser Niederschlag die gesuchte Verbindung. Immer fand sich lediglich Guajakol vor. Die Rückbildung verläuft jedenfalls auf folgende Weise:

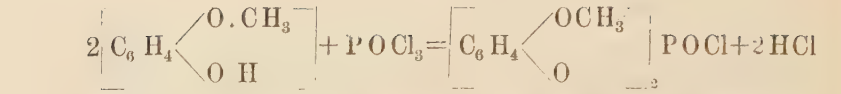
$$C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O\,.\,PO\,Cl_2\end{cases}+3\,H_2O=C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\OH\end{cases}+2\,HCl+PO_4H_3.$$

Darstellung von secundärem Guajakol-o-oxychlorphosphin.



Es lag die Vermutung nahe, dass in dem, bei der Destillation des primären Guajakol-o-oxychlorphosphins hinterbleibenden Rückstande sich das sekundäre Guajakol-o-oxychlorphosphin und eventuell das tertiäre Guajakol-o-phosphinoxyd befinde. Versuche, die nach dieser Richtung hin unternommen wurden, ergaben nur eine äusserst geringe Menge eines ebenfalls schwer flüssigen Körpers, der unter einem Drucke von 30 mm und bei einer Temperatur von 211° C in die Vorlage überging. Es reichte dieses Destillat nicht aus, um eine Analyse ausführen zu können. Chlor konnte qualitativ in ihm nachgewiesen werden.

Um das sekundäre Guajakol-o-oxychlorphosphin in grösseren Mengen darzustellen, nahm ich genau die nach folgender Umsetzungsformel berechneten Mengen Guajakol und Phosphoroxychlorid:



nämlich zwei Moleküle Guajakol und ein Molekül Phosphoroxychlorid.

Beide Substanzen wurden 6 Stunden lang auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt, bis die dabei stattfindende Chlorwasserstoffsäureentwickelung nur noch äusserst gering war. Der Kolbeninhalt wurde sodann der fraktionierten Destillation unterworfen. Es ging vorerst noch etwas unverändertes Phosphoroxychlorid in die Vorlage über, sodann aber in erneute Vorlagen unter vermindertem Luftdrucke eine klare Flüssigkeit. Das Thermometer stand zu Anfang bei 10 mm Druck auf 98—99° C, stieg aber späterhin etwas und zwar allmählig bis auf 106° C. Diese Erscheinung nebst der Thatsache, dass zu Beginn der Destillation noch etwas unverändertes Phosphoroxychlorid sich abtrennen liess, rechtfertigten die Annahme, dass sich möglicherweise neben dem vermuteten sekundären Guajakol-o-oxychlorphosphin auch das tertiäre Guajakol-o-phosphinoxyd gebildet haben könnte, und dieses Letztere das allmählige Steigen des Thermometers während der Destillation veranlasst habe. Durch wiederholte fraktionierte Destillation gelang es mir denn auch, zwei Körper zu isolieren, von denen der Erstere bei 98—99° C. unter einem Drucke von 10 mm in die Vorlage überging, der andere Körper aber bei einer Temperatur von 105—106° C bei gleichem Luftdrucke. Der niedriger siedende Körper stellt eine klare Flüssigkeit dar, während der Letztere ein fester krystallinischer Körper war.

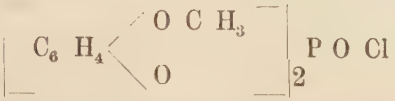
Zunächst unterwarf ich den flüssigen Körper der quantitativen Analyse und bestimmte nach oben beschriebener Weise das bereits qualitativ nachgewiesene Chlor.

Es ergaben 0,4220 gr. des Körpers 0,1848 gr. Chlorsilber, was einem Gehalte von 10,84% an Chlor entspricht.

0,3932 gr. lieferten 0,1688 gr. Chlorsilber, was einem Gehalte von 10,63% an Chlor entspricht.

0,4562 gr. ergaben 0,1944 gr. Chlorsilber, entsprechend 10,35% Chlor.

Aus der Formel für das sekundäre Guajokol-o-oxychlorphosphin:

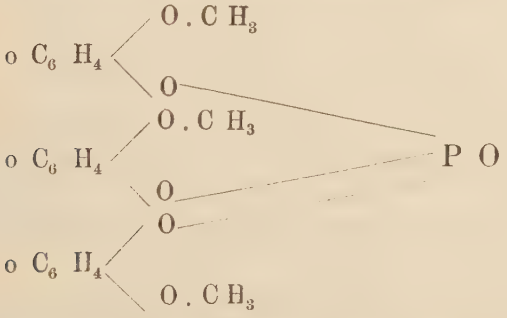


berechnet sich aber der Chlorgehalt zu 10,35 %, was dem Chlorgehalte des untersuchten Körpers fast gleichkommt.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	10,35 %	10,84; 10,63; 10,55 %.

Das sekundäre Guajakol-o-oxychlorphosphin stellt eine helle Flüssigkeit mit einem Stiche ins Gelbliche dar. Sie ist schwer flüssig und siedet unter einem Drucke von 10 mm bei einer Temperatur von 98—99° C. Sie ist wie das primäre Guajakol-o-oxychlorphosphin sehr stark lichtbrechend und hat ein hohes spezifisches Gewicht.

Tertiäres Guajakol-o-phosphinoxyd.



Der zweite bei obiger Operation gefundene farblose Körper von krystallinischer Struktur, bei dem sich in qualitativer Analyse Chlor nicht vorfand, wurde aus diesem Grunde der Elementaranalyse unterworfen:

0,3534 gr des Körpers ergaben:

0,7730 gr CO_2 entsprechend

0,2108 gr Kohlenstoff oder 59,93% und 0,1722 gr H_2O entsprechend

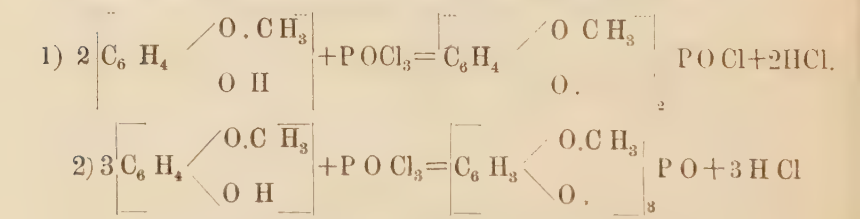
0,0195 gr Wasserstoff oder 5,51%
0,3552 gr des Körpers lieferten:
0,7871 gr CO_2 entsprechend
0,2146 gr Kohlenstoff oder 60,41% und 0,1838 gr H_2O entsprechend
0,0204 gr Wasserstoff oder 5,74%

Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff 60,56%	59,65; 60,41%
Wasserstoff 5,04%	5,51; 5,74%.

Die Analysen ergaben also, dass bei der Bildung von sekundärem Guajakol-o-oxychlorphosphin auch noch das tertiäre Guajakol-o-phosphinoxyd entstanden ist.

Dasselbe stellt, wie erwähnt, ein weisses krystallinisches Produkt dar, das bei 94° C schmilzt und unter einem Drucke von 10 mm bei einer Temperatur von 105—106° C siedet.

Die Bildungsformeln des sekundärem Guajakol-o-oxychlorphosphins und des tertiären Guajakol-o-phosphinoxyds lassen sich folgendermassen zum Ausdrucke bringen:



Guajakol-o-phosphinsäuremethylester.

Von dem primärem Guajakol-o-oxychlorphosphin lässt sich auf eine leichte Weise der Methylester darstellen, indem man dieses auf Methylalkohol einwirken lässt. Man bringt das Guajakol-o-oxychlorphosphin tropfenweise in absoluten Methylalkohol, wobei der Ester gelöst bleibt und erst bei der Verdampfung des überschüssigen Methylalkohols zurückbleibt.

Dieser Rückstand wurde der Analyse unterworfen:
0,3479 gr des Körpers lieferten:
0,5874 gr CO_2 entsprechend
0,1602 gr Kohlenstoff oder 46,04% und 0,2136 gr H_2O entsprechend
0,0236 gr Wasserstoff oder 6,75% H.
0,2937 des Körpers ergaben:
0,4994 gr CO_2 entsprechend
0,1362 gr Kohlenstoff oder 46,37% und 0,1621 gr H_2O entsprechend
0,0180 gr Wasserstoff oder 6,12%.

Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff 46,55%	46,04; 46,37%
Wasserstoff 5,60%	6,75; 6,12%.

Die Bildung des Methylesters der Guajakol-o-phosphinsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O\,.\,PO\,Cl_2\end{cases} + 2\,(CH_3\,.\,OH)$$

$$= C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O\,.\,PO\,(O\,.\,CH_3)_2\end{cases} + 2\,HCl$$

Der Guajakol-o-phosphinsäuremethylester ist eine helle, gelblich gefärbte und stark lichtbrechende Flüssigkeit von hohem spezifischen Gewichte, die in kaltem Wasser unlöslich ist, sich dagegen bei Erwärmung auflöst.

Guajakol-o-phosphinsäureäthylester.

$$C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O\,.\,PO\,(O\,.\,C_2H_5)_2\end{cases}$$

In anologer Weise mit dem Guajakol-o-phosphinsäuremethylester wurde der Aethylester dieser Säure dargestellt, nämlich das Guajakol-o-oxychlorphosphin wurde tropfenweise in absoluten Aethylalkohol gebracht und durch Verdunstung des überschüssigen Alkohols von diesem isoliert.

Die Analyse ergab:
0,2639 gr lieferten:
0,4856 gr CO_2 entpsrechend
0,1324 gr Kohlenstoff oder 50,26% und 0,1559 gr H_2O entsprechend
0,0173 gr Wasserstoff oder 6,55%
0,3142 gr lieferten:
0,5853 gr CO_2 entsprechend
0,1597 gr Kohlenstoff oder 50,82% und 0,1865 gr H_2O entsprechend
0,0207 gr Wasserstoff oder 6,59%.

Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff 50,77%	50,26; 50,82%
Wasserstoff 6,53%	6,55; 6,59%

Die Bildung des Guajakol-o-phosphinsäureäthylesters wird durch folgende Formel zum Ausdrucke gebracht:

$$C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O\,.\,POCl_2\end{cases} + 2\,(C_2H_5\,.\,OH)$$

$$= C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O\,.\,PO(O\,.\,C_2H_5)_2\end{cases} + 2\,HCl$$

Der Guajakol-o-phosphinsäureäthylester ist eine helle, gelblich gefärbte und stark lichtbrechende Flüssigkeit von hohem spezifischem Gewichte. Er ist fast leicht flüssig. In Wasser ist er unlöslich, es scheint aber eine teilweise Zersetzung einzutreten, denn es tritt der charakteristische Guajakolgeruch auf. In absolutem Alkohol und Aether ist er löslich.

Guajakol-o-phosphinsäurediphenylhydrazid.

$$C_6H_4\begin{cases}O\,.\,CH_3\\O\,.\,PO(NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5)_2\end{cases}$$

Diese Verbindung bildet sich sehr leicht auf folgende Weise: Das Guajakol-o-oxychlorphosphin bringt man in ätherischer Lösung mit vier Molekülen einer ebenfalls ätherischen

Lösung von Phenylhydrazin vermittels eines Scheidetrichters tropfenweise zusammen. Dabei scheidet sich eine voluminöse Masse von salzsaurem Phenylhydrazin aus. Von diesem wurde der Aether durch Filtration befreit und verdampft. Das auf dem Filter befindliche salzsaure Phenolhydrazin löste sich vollständig in kaltem Wasser. Aus dem ätherischen Filtrate bekam ich bei der Verdunstung des Lösungsmittels das Phenylhydrazid der Guajakol-o-posphinsäure, das ich durch Umkristallisieren aus Aether reinigte.

Den gewonnenen Körper unterwarf ich der Stickstoffbestimmung.

0,1345 gr Substanz ergaben 17,25 cbc Stickstoff bei 750,5 mm Luftdruck und 17° C entsprechend 14,89 % N.

0,2432 gr ergaben 31,14 cbc Stickstoff bei 745 mm Luftdruck und 18° C entsprechend 14,49 % N.

Dagegen berechneten sich aus der Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} O \,.\, C\,H_3 \\ O \,.\, P\,O\,(N\,H \,.\, N\,H \,.\, C_6\,H_5)_2 \end{matrix}$$

14,59 % Stickstoff.

Die Bildung des Guajakol-o-phosphinsäurediphenylhydrazids geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_4 \begin{matrix} O \,.\, C\,H_3 \\ O \,.\, P\,O\,Cl_2 \end{matrix} + 4\,(C_6\,H_5 \,.\, N\,H \,.\, N\,H_2) =$$

$$C_6H_4 \begin{matrix} O \,.\, C\,H_3 \\ O \,.\, PO\,(N\,H \,.\, N\,H \,.\, C_6\,H_5)_2 \end{matrix} + 2\,(C_6\,H_5 \,.\, N_2\,H_3 \,.\, HCl)$$

Es ist ein weisser krystallinischer Körper, der bei 179 bis 180° C schmilzt. Fehling'sche Lösung wird von ihm bereits in der Kälte reduziert. Bei geringer Erhitzung zersetzt er sich.

Guajakol-o-phosphinsäuremonophenylester

$$C_6H_4 \begin{matrix} O \,.\, C\,H_3 \\ O \,.\, P\,O\,Cl\,(C_6\,H_5 \,.\, O) \end{matrix}$$

und

Guajakol-o-phosphinsäurediphenylester.

$$C_6H_4 \begin{cases} O \cdot C H_3 \\ O \cdot P O (O \cdot C_6 H_5)_2 \end{cases}$$

Zur Darstellung des Diphenylesters der Guajakol-o-phosphinsäure wurden zwei Moleküle Phenol mit einem Molekül Guajakol-o-oxychlorphosphin einige Zeit auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Es trat dabei eine lebhafte Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure ein. Bei dem Versuche, den Ester im Vakuum zu destillieren, ging anfangs ausser etwas Phenol eine geringe Menge einer hellen Flüssigkeit über, die sich als saurer Phenylester der Guajakol-o-oxychlorphosphinsäure erwies.

Bei weiterem Erhitzen ging dann der neutrale Ester, der sich im Vakuum bei 164° C destillieren lässt, als ein dunkler Körper, der bei etwa 8° C fest wird, über. In Wasser ist dieser Ester unlöslich, dagegen zeigt seine Lösung in absolutem Alkohol eine, der ammoniakalischen Lösung von Fluoreszeïn ähnliche Fluoreszens.

Die Bildung des neutralen Esters lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_6H_4 \begin{cases} O \cdot C H_3 \\ O \cdot P O Cl_2 \end{cases} + 2\,(C_6 H_5 \cdot O H) =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} O \cdot C H_3 \\ O \cdot P O (O \cdot C_6 H_5)_2 \end{cases} + 2\,H Cl$$

und die des sauren Esters:

$$C_6H_4 \begin{cases} O \cdot C H_3 \\ O \cdot P O Cl_2 \end{cases} + C_6 H_5 \cdot O H =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} O \cdot C H_3 \\ O \cdot P O \begin{cases} Cl \\ O \cdot C_6 H_5 \end{cases} \end{cases} + H Cl$$

Analyse des neutralen Esters:

0,3243 gr lieferten 0,7576 gr $C O_2$ entsprechend 0,2066 gr

Kohlenstoff oder 63,71 % und 0,1346 gr H_2O entsprechend 0,0149 gr Wasserstoff oder 4,61 %.

0,2576 gr lieferten 0,5954 gr CO_2 entsprechend 0,1624 gr Kohlenstoff oder 63,02 % und 0,1050 gr H_2O entsprechend 0,0116 gr Wasserstoff oder 4,50 %.

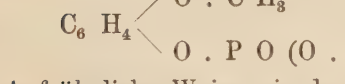
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	64,04 %	63,71; 63,02 %.
Wasserstoff	4,77 %	4,61; 4,52 %.

Die Analyse des sauren Esters ergab:

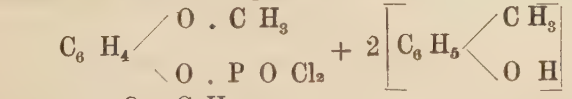
0,2936 gr lieferten 0,5588 gr CO_2 entsprechend 0,1524 gr Kohlenstoff oder 51,90 % und 0,1065 gr H_2O entsprechend 0,0118 gr Wasserstoff oder 4,02 %.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	52,25 %	51,90 %.
Wasserstoff	4,02 %	4,02 %.

Guajakol-o-phosphinsäure-p-kresylester.



Auf ähnliche Weise wie den Phenylester der Guajakol-o-phosphinsäure stellte ich auch den p-Kresylester dieser Säure dar, indem ich ebenfalls zwei Moleküle p-Kresol auf ein Molekül Guajakol-o-oxychlorphosphin nahm. Die Reaktion verlief dann auf folgende Weise:



In seinen Eigenschaften ist der p-Kresylester dem neutralen Phenylester vollständig analog. Es ist ein schwerflüssiger Körper, der in Wasser unlöslich ist. Eine Lösung des Guajakol-o-parakresylesters in absolutem Alkohol besitzt die Eigenschaft des Fluoreszierens in weit geringerem Grade als der Guajakol-o-phosphinsäurediphenylester.

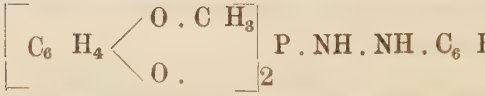
0,3142 gr dieser Substanz ergaben 0,7533 gr CO_2 ent-

sprechend 0,2054 gr C oder 65,37 % und 0,1552 gr H_2 O entsprechend 0,0172 gr Wasserstoff oder 5,47 %.

0,2368 gr lieferten 0,5681 gr C O_2 entsprechend 0,1548 gr Kohlenstoff oder 65,41 % und 0,1174 gr H_2 O entsprechend 0,0131 gr H oder 5,50 %.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	65,63 %	65,37; 65,41 %.
Wasserstoff	5,47 %	5,47; 5,50 %.

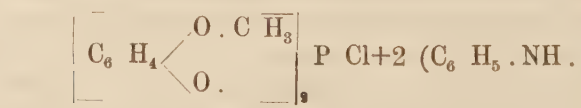
Guajakol-o-phosphinphenylhydrazin.

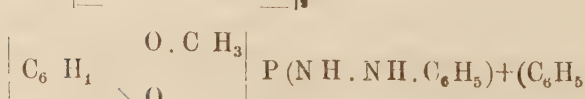


Analog der Darstellungsweise des Phenylhydrazids der Guajakol-o-phosphinsäure vom Guajakol-o-oxychlorphosphin ausgehend, glaubte ich auch das Phenylhydrazid der Guajakol-o-phosphinigen Säure aus dem Guajakol-o-chlorphosphin darstellen zu können. Zu diesem Zwecke brachte ich das Letztere in ätherischer Lösung tropfenweise in eine ebenfalls ätherische Lösung von Phenylhydrazin mittels eines Scheidetrichters. Auch hier bekam ich einen voluminösen Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin, den ich durch Filtration von der ätherischen Lösung befreite. Der Niederschlag löste sich vollkommen in kaltem Wasser.

Aus dem ätherischen Filtrate schied sich bei der Verdunstung des Lösungsmittels ein weisser krystallinischer Körper aus. Derselbe besitzt einen Schmelzpunkt von 110° C.

Die Bildung des Guajakol-o-phosphinphenylhydrazins aus Guajakol-o-chlorphosphin und Phenylhydrazin lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung zum Ausdrucke bringen:





0,3147 gr Substanz ergaben 20,8 cbc Stickstoff bei 745 mm Luftdruck und 17,5° C entsprechend 7,49 % N.

0,1234 gr ergaben 8,50 cbc Stickstoff bei 750 mm und 17° C entsprechend 7,81 % Stickstoff. Berechnet wurden aus der Formel 7,29 % Stickstoff.

II. Die Verbindungen des Resorcinmonomethylesters.

Von analogen Verbindungen des Resorcinmonomethylesters wurden dargestellt:

1) Primäres Resorcinmonomethyl-o-chlorphosphin.

2) Secundäres Resorcinmonomethyl-o-chlorphosphin.

3) Tertiäres Resorcinmonomethyl-o-phosphin.

4) Aethylester der primären Resorcinmonomethyl-o-phosphinigensäure.

5) Primäres Resorcinmonomethyl-o-oxychlorphosphin.

6) Secundäres Resorcinmonomethyl-o-oxychlorphosphin.

7) Tertiäres Resorcinmonomethyl-o-phosphinoxyd.

8) Aethylester der primären Resorcinmonomethyl-o-phosphinsäure.

Das zur Darstellung dieser Verbindungen notwendige Ausgangsmaterial, das Monomethylresorcin stellte ich mir nach einer Vorschrift von Ferd. Tiemann und A. Parrisius dar.[1]) Dasselbe wurde durch mehrfache fraktionirte Destillation gereinigt bis zum konsanten Siedepunkte 246° C bei gewöhnlichem Luftdrucke,[2]) und sodann der Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid, entsprechend den

[1]) Ferd. Tiemann und A. Parrisius: „Ueber Abkömmlinge des Resorzins." Berichte der deutsch. chem. Ges. Band 13 pag. 2363.

[2]) Nach Tiemann und Parrisius 243—244° C.

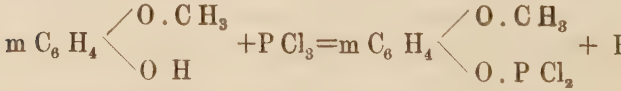
Darstellungsweisen der analogen Guajakol-o-chlorphosphine und -o-oxychlorphosphine, unterworfen.

Die o-Chlorphosphine und -o-Oxychlorphosphine des Monomethylresorzins sind sämtlich weniger beständig als die -o-Chlorphosphine und -o-Oxychlorphosphine des Guajakols, sodass sich dieselben durchweg beim Siedepunkte unter vermindertem Luftdrucke teilweise zersetzen unter Auftreten von Chlorwasserstoffsäure, der Abscheidung von amorphem Phosphor und der Hinterlassung einer porösen Kohle im Destillirkolben.

Primäres Monomethylresorcin-o-chlorphosphin.

Ein Teil Monomethylresorcin wurde mit 10 Gewichtsteilen Phosphortrichlorid in gleicher Weise, wie bei der Darstellung der entsprechenden Guajakolverbindung der Destillation unterworfen. In der Kälte trat bereits eine ziemlich lebhafte Reaktion ein, die sich zu Anfang der Erhitzung noch bedeutend steigerte. Das Reaktionsprodukt war eine helle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die, an feuchter Luft besonders, ziemlich stark raucht und einen ausgeprägten Phosphorgeruch hat. Allmählich nahm sie bei Lichteinwirkung eine gelbliche Farbe an. Der Körper zersetzt sich beim Siedepunkte teilweise. Derselbe liegt unter einem Drucke von 15 mm bei 181° C.

Die Bildung des primären Monomethylresorcin-o-chlorphosphins lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung zum Ausdrucke bringen:

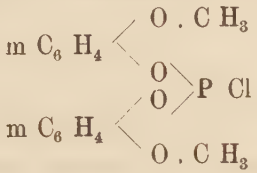


0,3257 gr dieser Substanz ergaben 0,4167 gr Chlorsilber entsprechend 0,1030 gr Chlor oder 31,62%

0,3068 gr ergaben 0,3947 gr Chlorsilber entsprechend 0,0976 gr Chlor oder 31,81%.

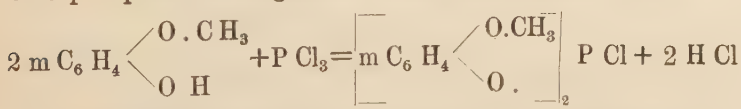
Berechnet wurden 31,52% Chlor.

Secundäres Resorcinmonomethyl-o-chlorphosphin.



Das sekundäre Monomethylesorcin-o-chlorphosphin bildet sich, wenn man die stöchiometrisch berechnete Menge Phosphortrichlorid auf Monomethylresorcin einwirken lässt. Der dabei gebildete Körper sollte der fraktionirten Destillation unter vermindertem Luftdrucke unterworfen werden. Dabei aber stellte sich wiederum heraus, dass er sich selbst unter einem Drucke von 10 –15 mm bei der Erhitzung zersetzte. Deshalb wurde er in Benzol aufgenommen, bei dessen Verdunstung er zurückblieb.

Die Entstehung des sekundären Monomethylresorcin-o-chlorphosphins ist folgende:



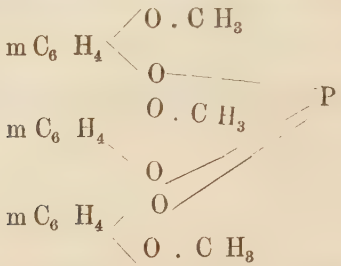
Das sekundäre Monomethylresorcin-o-chlorphosphin ist ein gelblicher schwer flüssiger Körper, der bald dunkler bis braun wird.

Derselbe lässt sich nicht destilliren, da er sich zersetzt und zwar unter 30 mm bei etwa 160° C.

Analyse: 0,2436 gr der Substanz ergaben 0,1172 gr Chlorsilber entsprechend 0,0290 gr Chlor oder 11,90%.

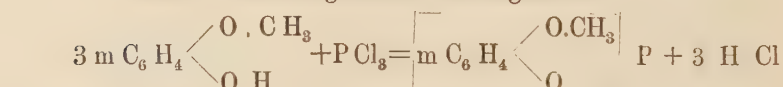
Berechnet wurden 11,36% Chlor.

Tertiäres Monomethylresorcin-o-phosphin.



Das tertiäre Monomethylresorcin-o-phosphin wurde dargestellt durch Einwirkung von etwas mehr, als der berechneten Menge Phosphortrichlorids (1 Molekül) auf Monomethylresorcin (3 Moleküle). Der Körper blieb nach Abtreibung des überschüssigen Phosphortrichlorids als feste Masse im Destillierkolben zurück, die sich nicht destillieren liess, sondern selbst unter einem Drucke von 15 mm und bei einer Temperatur von etwa 150° C sich zu zersetzen begann. Der Körper verlor bald seine feste Beschaffenheit und ging in einen schwerflüssigen Körper, der mit allen diesen -o-Chlorphosphinen grosse Aehnlichkeit besitzt über.

Seine Entstehungsformel ist folgende:

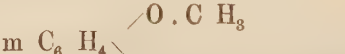


0,1882 gr Substanz ergaben 0,4284 gr CO_2 entsprechend 0,1168 gr Kohlenstoff oder 62,03% und

0,0968 gr H_2O entsprechend 0,0107 gr Wasserstoff oder 5,71 %

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	63,00 %	62,03 %
Wasserstoff	5,26 %	5,71 %

Aethylester der Monomethylresorcin-o-phosphinigen Säure.



Zur Darstellung des Monomethylresorcin-o-phosphinigsäureäthylesters wurde das Chlorphosphin des Monomethylresorcins mit absolutem Aethylalkohol zusammengebracht. Die Bildung des Esters trat bereits in der Kälte ein, eine geringe Erwärmung beschleunigte die Reaktion. Der überschüssige Alkohol wurde daraufhin verjagt und der Ester nochmals unter vermindertem Luftdrucke destilliert.

Die Entstehung des Monomethylresorcin-o-phosphinigsäureäthylesters verläuft nach folgender Gleichung:

$$m\,C_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\O.PCl_2\end{matrix} + 2C_2H_5.OH = C_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\O.P(C_2H_5.O)_2\end{matrix} + 2\,HCl$$

Dieser Ester ist ein heller, gelblicher fast schwerflüssiger und stark lichtbrechender Körper. Er lässt sich leicht unter vermindertem Luftdrucke destillieren und zwar unter 60 mm bei 161° C.

Analyse: 0,2860 gr ergaben 0,5550 gr CO_2 entsprechend 0,1514 gr Kohlenstoff oder 52,93 % und 0,1739 gr H_2O entsprechend 0,0193 gr Wasserstoff oder 6,73 %

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	54,09 %	52,93 %
Wasserstoff	6,96 %	6,73 %

Einen Körper entsprechend der vom primären Resorcinmonomethyl-o-chlorphosphin durch Eintritt von zwei Hydroxylgruppen abgeleiteten Säure

$$m\,C_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\O.P(OH)_2\end{matrix}$$

konnte ich bei den verschiedensten Versuchen denselben darzustellen, wie bei den Guajakolverbindungen durch Kälte und Wasser nicht erhalten.

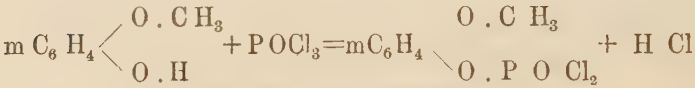
Primres Resorcinmonometyl-o-oxychlorphosphin.

$$m\,C_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\O.PO.Cl_2\end{matrix}$$

Das primäre Monomethylresorcin-o-oxychlorphosphin bildet sich bei der Einwirkung von zehn Teilen Phosphoroxychlorid auf einen Teil Monomethylresorcin. Bei dem Versuche, den entstandenen Körper zu destillieren, zersetzte sich dieser unter 10 mm Druck und etwa 195° C.

Aus diesem Grunde erhitzte ich bei einer wiederholten Darstellung des Monomethylresorcin-o-oxychloridphosphins den Körper im luftverdünnten Raume zur vollständigen Vertreibung des überschüssigen Phosphoroxychlorids gerade bis zu der Temperatur, da sich der Körper zu zersetzen begann. Den im Destillierkolben hinterbliebenen Rückstand zog ich mit Benzol aus, welches das Monomethylresorcin-o-oxychlorphosphin aufnahm und bei der Verdunstung zurückliess. Dieser Körper bildet eine helle Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und hohem spezifischen Gewichte.

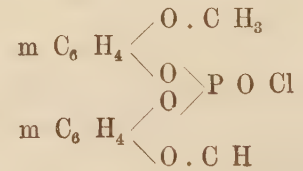
Die Entstehungsformel ist:



Analyse: 0,3810 gr Substanz ergaben 0,4574 gr Chlorsilber entsprechend 0,1132 gr Chlor oder 29,68 %

	Berechnet	Gefunden
Chlor:	29,45 %	29,68; %

Sekundäres Monomethylresorcin-o-oxychlorphosphin.



Das sekundäre Monomethylresorcin-o-oxychlorphosphin wurde wie das sekundäre Monomethylresorcin-o-chlorphosphin dargestellt durch die Einwirkung von etwas mehr als der, aus der Umsetzungsformel berechneten Menge Phosphor-

oxychlorids auf das Monomethylresorcin. Auch dieser Körper konnte nicht destilliert werden, da er sich unter sehr geringem Drucke und verhältnismässig niedriger Temperatur zersetzte.

Deshalb wurde, nachdem bei 150° C alles etwa noch anwesende Phosphoroxychlorid verjagt worden war, der Körper sodann in Benzol aufgenommen, aus dem er sich als schwere ölige Flüssigkeit bei der Verdunstung des Benzols ausschied.

Die Entstehungsformel für das sekundäre Monomethylresorcin-o-oxychlorphosphin ist folgende:

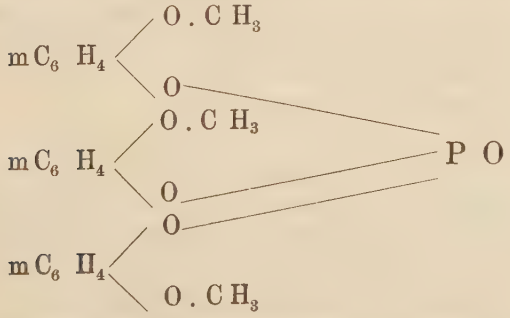
$$2mC_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\OH\end{cases}+POCl_3=\left[mC_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\O.\end{cases}\right]_2 P\,O\,Cl+2HCl$$

Das sekundäre Monomethylresorcin-o-oxychlorphosphin ist eine ölige Flüssigkeit von hohem spezifischen Gewichte. Sie kann nicht destilliert werden, da sie sich schon bei geringer Erhitzung zersetzt.

0,2864 gr ergaben 0,1277 gr Chlorsilber entsprechend 0,0316 gr Chlor oder 11,02 %

Berechnet wurden 10,67 % Chlor.

Tertiäres Monomethylresorcin-o-phosphinoxyd.



Das tertiäre Monomethylresorcin-o-phosphinoxyd bildet sich, wenn man die berechneten Mengen Phosphoroxychlorid (1 Molekül) und Monomethylresorcin (3 Moleküle) auf einander einwirken lässt. Da sich dieser Körper ebenfalls

nicht destillieren liess, beschränkte ich mich bei einer wiederholten Darstellung darauf, das unzersetzte Pposphoroxychlorid, durch Steigerung der Temperatur bis 150° C, abzutreiben. Das tertiäre Monomethylresorcin-o-phosphinoxyd nahm ich dann in Éisessig auf, bei dessen Verdunstung über Natronkalk er als ölige Flüssigkeit zurückblieb.

Die Entstehung dieses Körpers ist folgende:

$$3mC_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\OH\end{matrix}+POCl_3=\left|\begin{matrix}mC_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\O.\end{matrix}\end{matrix}\right|_3 P\,O+3\,HCl$$

Analyse: 0,1346 gr ergaben 0,2974 gr CO_2 entsprechend 0,0811 gr Kohlenstoff oder 60,33 % und 0,0706 gr H_2O entsprechend 0,0078 gr Wasserstoff oder 5,82 %

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	60,57 %	60,33 %
Wasserstoff	5,05 %	5,82 %

Aethylester der Monomethylresorcin-o-phosphinsäure.

$$mC_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\O.PO(O.C_2H_5)_2\end{matrix}$$

Der Aethylester der Monomethylresorcin-o-phosphinsäure bildet sich leicht bei direkter Einwirkung von Monomethylresorcin-o-oxychlorphosphin auf absoluten Aethylalkohol bei geringer Erwärmung.

Die Einwirkung ist folgende:

$$mC_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\O.POCl_2\end{matrix}+2C_2H_5.OH=mC_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\O.PO(O.C_2H_5)_2\end{matrix}+2HCl$$

Nach Vertreibung des überschüssigen Alkohols liess sich der Ester leicht unter einem Drucke von 50 mm und bei einer Temperatur von 218° C destillieren.

Der Monomethylresorcin-o-phosphinsäurediäthylester bildet eine helle Flüssigkeit von hohem spezifischen Gewichte und starkem Lichtbrechungsvermögen.

Analyse: 0,3222 gr Substanz ergaben 0,5941 gr CO_2 entsprechend 0,1620 gr Kohlenstoff oder 50,30 % und 0,1740 gr H_2O entsprechend 0,193 gr Wasserstoff oder 6,00 %.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	50,77 %	50,30 %
Wasserstoff	6,54 %	6,00 %

III. Verbindungen des Monomethylhydrochinons.

Von analogen Verbindungen des Hydrochinonmonomethylesters wurden dargestellt:

1) Primäres Monomethylhydrochinon-o-chlorphosphin;

2) Secundäres Monomethylhydrochinon-o-chlorphosphin;

3) Tertiäres Monomethylhydrochinon-o-phosphin;

4) Primäres Hydrochinonmonomethyl-o-oxychlorphosphin;

5) Secundäres Monomethylhydrochinon-o-oxychlorphosphin;

6) Tertiäres Monomethylhydrochinon-o-phosphinoxyd.

Nach Angabe von O. Hesse[1]) stellte ich mir den Monomethylester des Hydrochinons dar[2]). Derselbe hatte den Schmelzpunkt 53° C[3]).

Dieser Monomethylhydrochinonester wurde ebenfalls, wie das Guajakol und der Resorcinmonomethylester der Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid unterworfen.

Die entstandenen Verbindungen stimmten insofern mit

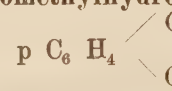
[1]) O. Hesse: „Studien über Chinasäure, Chinon und damit verwandte Substanzen.“ Annalen, Band 200 pag. 232.

[2]) Daselbst pag. 254.

[3]) Nach Hesse „53° incorr.“

den früher erhaltenen überein, als es Flüssigkeiten von hohem spezifischen Gewichte und starkem Lichtbrechungsvermögen sind. Mit den -o-Chlorphosphinen und -o-Oxychlorphosphinen des Monomethylresorcins haben sie die leichte Zersetzbarkeit gemein, sodass nur ein sehr geringer Teil der erhaltenen Körper bei der Destillation in die Vorlage überging, während sich die Hauptmasse zersetzte, und zwar unter den gleichen Erscheinungen wie die Verbindungen des Monomethylresorcins.

Primäres Monomethylhydrochinon-o-chlorphosphin.



Ein Teil Monomethylhydrochinon wurde mit zehn Teilen Phosphortrichlorid mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. In der Zimmertemperatur trat keine bemerkbare Reaktion ein, auch bei der Siedehitze des Phosphortrichlorids trat keine bemerkbare Reaktion ein, erst bei weiterer Steigerung der Temperatur.

Auch hier fand bei den Versuchen, den Körper zu destillieren die leichte Zersetzbarkeit desselben statt. Ein geringer Teil ging jedoch in die Vorlage über.

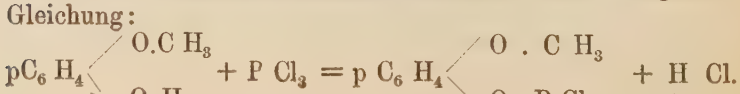
Analyse: 0,3246 gr Substanz ergaben 0,4180 gr Chlorsilber entsprechend 0,1035 gr Chlor oder 31,9 %.

0,2332 gr ergaben 0,3009 gr Chlorsilber entsprechend 0,0745 gr Chlor oder 31,95 %.

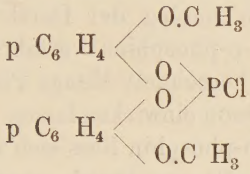
	Berechnet	Gefunden
Chlor	31,5 %	31,9; 31,95 %.

Das Monomethylhydrochinon-o-chlorphosphin ist ein gelblicher öliger Körper von hohem spezifischen Gewichte und starkem Lichtbrechungsvermögen. Er siedet bei 182° C. unter einem Drucke von 30 mm oder bei 150° C. und unter einem Drucke von 10 mm.

Seine Entstehungsreaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Sekundäres Monomethylhydrochinon-o-chlorphosphin.



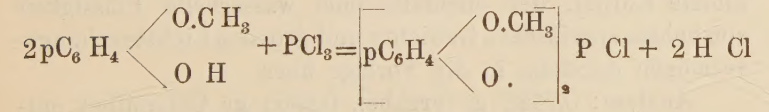
Das sekundäre Monomethylhydrochinon-o-chlorphosphin bildet sich, wenn man etwas mehr, als die berechnete Menge Phosphortrichlorid (1 Molekül) auf Monomethylhydrochinon (2 Moleküle) einwirken lässt. Die Reaktion tritt erst bei ziemlich bedeutender Erwärmung ein und geht, wie bei der Bildung des primären Monomethylhydrochinon-o-chlorphosphins langsamer als die Bildung der entsprechenden Verbindungen des Guajakols und des Monomethlyresorcins von statten. Bei der Destillation des Körpers im luftverdünnten Raume und zwar unter 15 mm und bei 213° C ging dieser als eine schwer flüssige gelbe Substanz über, die sich ebenfalls teilweise beim Siedepunkte zersetzte.

Analyse: 0,1364 gr ergaben 0,0623 gr Chlorsilber entsprechend 0,0155 gr Chlor oder 11,4 %.

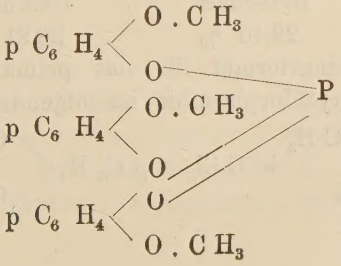
0,0161 gr ergaben 0,0652 gr Chlorsilber entsprechend 0,0614 gr Chlor oder 11,8 %.

Berechnet wurden 11,36 % Chlor.

Die Bildung des Körpers verläuft folgendermassen:



Tertiäres Monomethylhydrochinon-o-phosphin.



Zur Darstellung des tertiären Monomethylhydrochinon-o-phosphins bin ich anolog der Darstellung des tertiären Monomethylresorcin-o-phosphins verfahren, d. h., ich habe etwas mehr, als die berechnete Menge Phosphortrichlorid auf Monomethylhydrochinon einwirken lassen. Das tertiäre Monomethylhydrochinon-o-phosphin liess sich nicht destillieren, da es sich selbst unter 10 mm Druck zersetzt.

Analyse: 0,2625 gr ergaben 0,5947 gr CO_2 entsprechend 0,1622 gr Kohlenstoff oder 61,8 % und 0,1464 gr H_2O entsprechend 0,0163 gr Wasserstoff oder 6,2 %.

Das tertiäre Monomethylhydrochinon-o-phosphin bildet sich nach folgender Umsetzungsformel:

$$3pC_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\OH\end{cases} + PCl_3 = \left[pC_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\O.\end{cases}\right]_3 P + 3HCl$$

Primäres Monomethyhlydrochinon-o-oxychlorphosphin.

$$pC_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\O.POCl_2\end{cases}$$

Das primäre Monomethylhydrochinon-o-oxychlorphosphin bildet sich bei der Einwirkung von zehn Teilen Phosphoroxychlorid auf einen Teil Monomethylhydrochinon. Unter 15 mm und bei einer Temperatur von 171° C ging der gebildete Körper, der ebenfalls eine wasserhelle Flüssigkeit von hohem spezifischen Gewichte und grossem Lichtbrechungsvermögen darstellt, in die Vorlage über.

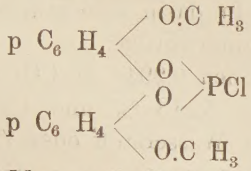
Analyse: 0,2422 gr ergaben 0,2855 gr Chlorsilber entsprechend 0,0707 gr Chlor oder 29,21 %.

	Berechnet	Gefunden
Chlor:	29,45 %	29,21 %

Die Umsetzungsformel für das primäre Monomethylhydrochinon-o-oxychlorphosphin ist folgende:

$$pC_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\OH\end{cases} + POCl_3 = pC_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\O.POCl_2\end{cases} + HCl.$$

Sekundäres Monomethylhydrochinon-o-oxychlorphosphin.

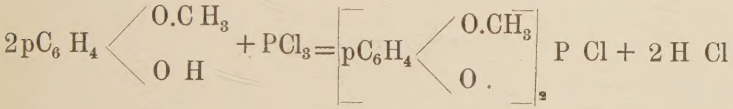


Das sekundäre Monomethylhydrochinon-o-oxychlorphosphin wurde wie das sekundäre Monomethylresorcin-o-oxychlorphosphin durch Einwirkung der berechneten Menge Phosphoroxychlorids auf den Hydrochinonmonomethylester dargestellt. Bei 213° C ging unter einem Drucke von 20 mm eine gelbe Flüssigkeit in die Vorlage über, während sich ein grosser Teil derselben zersetzte.

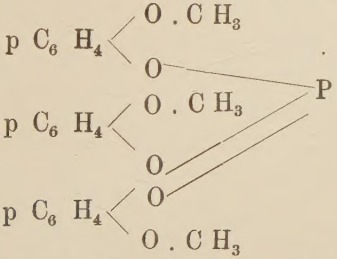
Analyse: 0,1455 gr ergaben 0,0618 gr Chlorsilber entsprechend 0,0153 gr Chlor oder 10,50 %.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	10,67 %	10,50 %

Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Tertiäres Monomethylhydrochinon-o-phosphinoxyd.



Etwas mehr als die berechnete Menge Phosphoroxychlorids wurde mit dem Hydrochinonmonomethylester erhitzt und dann das Einwirkungsprodukt längere Zeit im evakuirten Exsikkator stehen gelassen, bis das wenige über-

schüssige Phosphoroxychlorid sich verflüchtigt hatte. Nachdem kein Chlor mehr darin nachzuweisen war, wurde dasselbe der Analyse unterworfen:

0,1292 gr ergaben 0,2944 gr CO_2 entsprechend 0,0803 gr Kohlenstoff oder 62,13 % und 0,0837 gr H_2O entsprechend 0,0093 gr Wasserstoff oder 7,20 %.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	60,57 %	62,13 %
Wasserstoff	5,04 %	7,20 %

Das tertiäre Monomethylhydrochinon-o-phosphinoxyd bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 39° C, die sich in Aether, Alkohol und Benzol lösen. Destillieren lässt sich der Körper nicht unzersetzt.

Seine Bildung wird durch folgende Formel veranschauligt:

$$3\,pC_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\OH\end{cases} + POCl_3 = \left[pC_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\O.\end{cases}\right]_3 PO + 3\,HCl$$

Druck von G. Reichardt, Groitzsch.